

19 FRENCH REPUBLIC

NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY RIGHTS

PARIS

11 Publication No. : **2 538 370**
(Use only for ordering copies.)12 National Registration No. : **82 21915**51 Int. Cl.³ : C 03 C 3/22; C 04 B 37/04 // F 28 F 21/04.**12 PATENT APPLICATION****A1**

22 Application date : 28 December 1982

71 Requestor(s) : CERAVER, Inc. - FR.

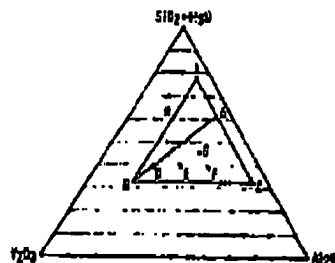
30 Priority :

72 Inventor(s) : Claudette Dronet and Louis Minjolle

43 Date laid open to the public: BOPI "Patents"
No. 26, June 198460 References to other relevant national
documents :

73 Assignee(s) :

74 Representative(s) : Michel Fournier.

54 Vitreous ceramic materials, process for fabricating these materials and their application in bonding ceramic parts.57 Vitreous ceramic materials, process for fabricating these
materials and their application in the bonding of ceramic parts.Vitreous ceramic materials, including silica, alumina,
magnesium and yttrium oxide.Their respective weight quantities correspondent to the
inequalities :32.5 % SiO_2 + Mg O 77.5 %; 17.5 % Al_2O_3 62.5 %;
5% Y_2O_3 50%.Application of these materials to the bonding of parts of
the same type of silicon carbide, silicon nitride or Si Al ON.
yttrium oxide facilitating the wetting of an adhesive paste onto the
surface of the parts.

2538370

- 1 -

Vitreous ceramic materials, process for fabricating these materials and their application.

This invention relates to new vitreous ceramic materials derived from silica, alumina, magnesia and yttrium oxide.

More and more frequently, new crystalline ceramic materials are being employed, such as silicon carbide, silicon nitride, nitrides of silicon modified by the addition of oxygen and aluminum in their crystalline lattice, for the fabrication of parts and devices designed to be subjected to major mechanical stresses at elevated temperatures.

It is, however, difficult to assemble parts of these materials by bonding, as that requires adhesives resistant to elevated temperatures and to stresses brought about by thermal expansions, presenting a coefficient of expansion little different from those of the materials to be assembled, and wetting them well.

The present invention has as its goal to provide materials that can be utilized as adhesives for bonding the crystalline ceramic materials mentioned above.

These materials are composed from mixtures of silica, alumina, magnesia and yttrium oxide, corresponding to the weight ratios

$$\begin{aligned} 32.5 \% &\leq \text{Silica and Magnesia} \leq 77.5 \% \\ 17.5 \% &\leq \text{Alumina} \leq 62.5 \% \\ 5 \% &\leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 50 \% \end{aligned}$$

Such materials correspondent to the area of the triangle ICB of the diagram [of] ternary silica+magnesia-alumina-yttrium oxide of Figure 1 of the attached diagrams. Among these materials, those corresponding to the area of the triangle ABC may be manufactured from a base of cordierite, alumina and yttrium oxide and are represented by the area ABC of the ternary diagram cordierite-alumina-yttrium oxide of Figure 2, whose sides correspond to the limits of the compound (by weight)

$$\begin{aligned} 50\% &\leq \text{Cordierite} \leq 95\% \\ 0\% &\leq \text{Alumina} \leq 45\% \\ 5\% &\leq \text{Yttrium oxide} \leq 50\% \end{aligned}$$

2538370

- 2 -

or, expressed in magnesium
oxide : 6.9 % to 13.1 %

} silica + magnesium + 32.5 % to 61.7%

silica : 25.6% to 48.6 %

alumina : 17.5 % to 62.5 %
yttrium oxide : 5 % to 50 %

The above materials may be added by at least one metallic oxide favoring their devitrification, such as titanium dioxide, zirconium, zinc oxide, in a ratio ranging up to 5 % by weight, which improves their mechanical resistance to heat between 1000° and 1350°C.

These vitreous materials thoroughly wet the crystalline ceramic materials, such as silicon carbide, the silicon nitrides and the modified silicon nitrides (Si Al ON), due to the presence of the yttrium oxide which acts as a wetting agent. They permit the formation of strong adhesive bonds of minimal thickness.

As they are oxide-based and present an elevated vitreous transition temperature (between 900° and 100° C [sic?]), they are perfectly suited to equipment operated with heat, possibly in an oxidizing atmosphere, particularly in heat exchangers at around 800°C.

These types of glass may be devitrified, either by addition of the metal oxides mentioned above, or by one or more slow cooling cycles.

The most general process for fabricating the above vitreous materials consists of mixing the powders of silica, magnesia, alumina and yttrium oxide by milling in a container, melting the obtained powdered mixture at a temperature above 1500° C under oxidizing atmosphere, particularly with air, then allowing the glass that has formed to cool. For the materials in which the ratio of the quantities of silica and alumina correspond to that of the cordierite, or mixing of the natural or synthetic cordierite, of alumina and yttrium oxide by milling in a container, then similarly melting the obtained powdered mixture at a temperature above 1500° C under an oxidizing atmosphere and allowing the glass thus formed to cool.

2538370

- 3 -

The invention extends finally to a process for bonding parts of the same type of silicon carbide, silicon nitride or modified silicon nitride (Si Al ON), in which a vitreous ceramic material such as defined above is crushed, the milling container in a liquid medium, dried, a binder and a solvent added to it in order to form a paste, this paste [then] applied between the parts to be glued, the assembly dried in an oven, then it is raised to a temperature in the neighborhood of around 1400°C with neutral atmosphere. Preferentially, after this heating at around 1400°C , the bonded parts are subjected to one or more slow coolings to assure the devitrification of the bonding material.

Described below, by way of example, is a step for synthesizing a vitreous ceramic material, a step for applying this material onto the parts to be assembled and for firing of the assembly, as well as a heat exchanger, represented by Figure 2 of the diagram, assembled using such a ceramic material.

EXAMPLE 1 - Synthesis of a vitreous ceramic material

After fine mixing of the raw materials (silica and magnesia, alumina and yttrium oxide, or cordierite, alumina and yttrium oxide) by milling in a container, the powders are brought to fusion at around 1550°C in the presence of air, by prolonging the treatment for 2 hours. After cooling, the glass is crushed and milled in a container, in an aqueous medium, until the average size of the grains is less than 80 microns. With the use of this method, a very homogeneous material is thus obtained.

EXAMPLE 2 - Application of the glass and firing of the assembly -

A binder and a solvent are added to the ground glass powder. Different binder-solvent combinations may be used.

According to a first variation, the binder may be a cellulose ether that is dispersed in water. One may thus prepare a cellulose ether gel commercialized under the brand name "Bermocoll E 600" in water at 4%, and mixing the milled powder of the vitreous material into this gel in the proportion of 60 to 80% by weight of the powder for 40 to 20% of gel.

The binder may likewise be a polystyrene plastified with the help of

2538370

- 4 -

butyl phthalate, that has been dissolved in a solvent such as trichlorethylene. For example, a solution may be prepared containing 5% polystyrene by weight, 5% of butyl phthalate and 90% of trichlorethylene. This solution is mixed with the vitreous material in the proportions of 60 to 80% by weight of powder for 40 to 20% of solution.

It is equally possible to utilize as binder a polysaccharide dissolved in water at the rate of 10% by weight. 70 to 80% of the milled powder of the vitreous material is mixed with 30 to 20% of solution.

In this manner, with the help of the binder and the solvent, a paste is prepared that can be applied with a brush to the parts to be bonded. The choice of the binder has been determined so that the paste is sufficiently fluid to flow into the thin interstices (of some tenths of mm), but presents sufficient rigidity to remain in place without flowing, in the case of vertical joints.

Following oven drying, the assembly is gradually brought to around 1400°C under neutral atmosphere (argon).

The practitioner may subject the vitreous material forming adhesive between the parts at slow cooling cycles assuring its devitrification if it is deemed necessary.

In particular, vitreous materials were prepared to present the following weight compositions (points D, E, F, G, of Figures 1 and 2).

	D	E	F	G
Cordierite	60	60	60	70
Yttrium oxide	40	30	20	20
Alumina	0	10	20	10

or in weight percentages in oxides

2538370

- 5 -

	D	E	F	G
Silica + Magnesia	39	39	39	45.5
Yttrium Oxide	40	30	20	20
Alumina	21	31	41	34.5

A silica + magnesia, yttrium oxide and alumina-based compound was also prepared, in which the ratio of the quantities of silica and alumina did not correspond to the cordierite (point H of Figure 1).

Silica + Magnesia	71.75 %
Yttrium Oxide	20.75 %
Alumina	17.50 %

The expansion coefficients of the component materials corresponding to the area of the triangle ABI of Figure 1 vary in large proportions, and it is thus possible to choose from among these a material with an expansion coefficient in the vicinity of that of numerous crystalline ceramic materials.

Vitreous ceramic materials were utilized according the invention in particular in the assembly of heat exchange elements of fritted silicon carbide, designed for operation in turbines [engines]. These exchangers, whose basic outline is represented in Figure 3, are comprised of more than 200 tubes such as the tubes 1 of the figure, assembled on the external edge flanges 2. The external 3, internal 4 plates [shell] and edge closing discs 5 are sealed onto each other with the same vitreous material. All these bondings thus assure the tightness between the cold flux (for example, cold air) that circulates in the tubes and the warm flux (warm air) that circulates in counter-current around the tubes. The joints such as 6, 7, 8 of the vitreous ceramic material have withstood temperatures [generated? -- illegible] by hot gases

2538370

- 6 -

raised to 827°C without alteration.

Although the fabrication process for the vitreous ceramic materials described above appears as the preferred form of the invention, it is understood that diverse modifications may be applied to it without departing from its scope, the binders and solvents cited are capable of being replaced by others that would fulfill the same technical role.

2538370

- 7 -

CLAIMS

1/ Vitreous ceramic material, including silica, alumina, magnesia and yttrium oxide, characterized in that their respective weight quantities correspond to the inequalities

$$\begin{aligned} 32.5 \% &\leq \text{Silica and magnesia} \leq 77.5 \% \\ 17.5 \% &\leq \text{Alumina} \leq 62.5 \% \\ 5 \% &\leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 50 \% \end{aligned}$$

2/ Materials following Claim 1, characterized in that the ratio of their quantities of silica and magnesia correspond to that of the cordierite.

3/ Materials following Claims 1 and 2, characterized in that they include additionally up to 5% by weight of at least one metallic oxide favoring their devitrification.

4/ Materials following Claim 3, characterized in that the devitrifying metallic oxide is selected from the group composed of titanium dioxide, zirconium and zinc oxide.

5/ Fabrication process for a material following Claim 1, characterized in that the powders of silica, magnesia [,] alumina and yttrium oxide are mixed by milling in a container, melting the obtained powdery mixture at a temperature above 1500°C under oxydizing atmosphere, then allowing the glass formed to cool.

6/ Fabrication process for a material following Claim 2, characterized in that the powders of cordierite, alumina and yttrium oxide are mixed by milling in a container, melting the obtained powdery mixture at a temperature above 1500°C under oxydizing atmosphere, then allowing the glass formed to cool.

7/ Application of the materials according to one of Claims 1 to 4 to the bonding of parts of the same type of silica carbide, silica nitride or modified silica nitride by addition of aluminum and oxygen.

8/ Process for bonding between parts of the same type of silicon

[Note : Claim 6 is an exact duplicate of Claim 5, in the French original. — Translator.]

2538370

- 8 -

carbide, silicon nitride or modified silicon nitride by addition of aluminum and oxygen, characterized in that a material such as any one of the Claims 1 to 4, is crushed, milling it in a container in a liquid medium, drying it, adding to it a binder and a solvent in such a way as to form a paste that wets well the parts to be bonded, applying this paste between these parts, drying the assembly in an oven, then bringing it to a temperature around 1400°C under neutral atmosphere.

9/ Process for bonding following Claim 8, characterized in that a cellulose ether is utilized as a binder and water as solvent.

10/ Process of bonding following Claim 8, characterized in that plastified polystyrene is employed as binder and trichlorethylene as solvent

11/ Process of bonding according to Claim 8, characterized in that a polysaccharide is employed as binder and water as solvent.

12/ Process of bonding following one of Claims 8 to 11, characterized in that a vitreous ceramic material additioned by a devitrifying metallic oxide is used.

13/ Process of bonding following one of Claims 8 to 12, characterized in that after heating to 1400°C under neutral atmosphere, the glued pieces are subjected to at least one slow cooling cycle assuring the devitrification of the bonding material.

25383701

1/2

 $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$

FIG.1.

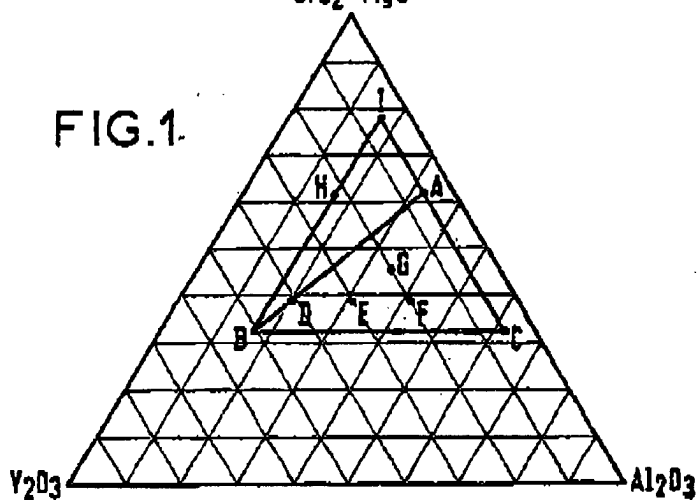
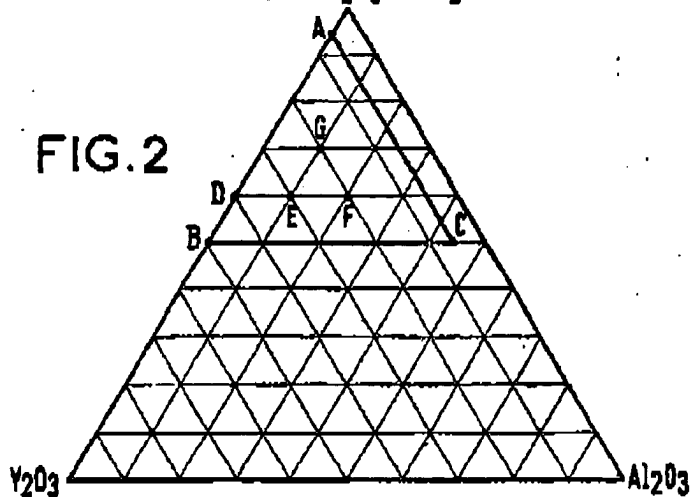
 $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$

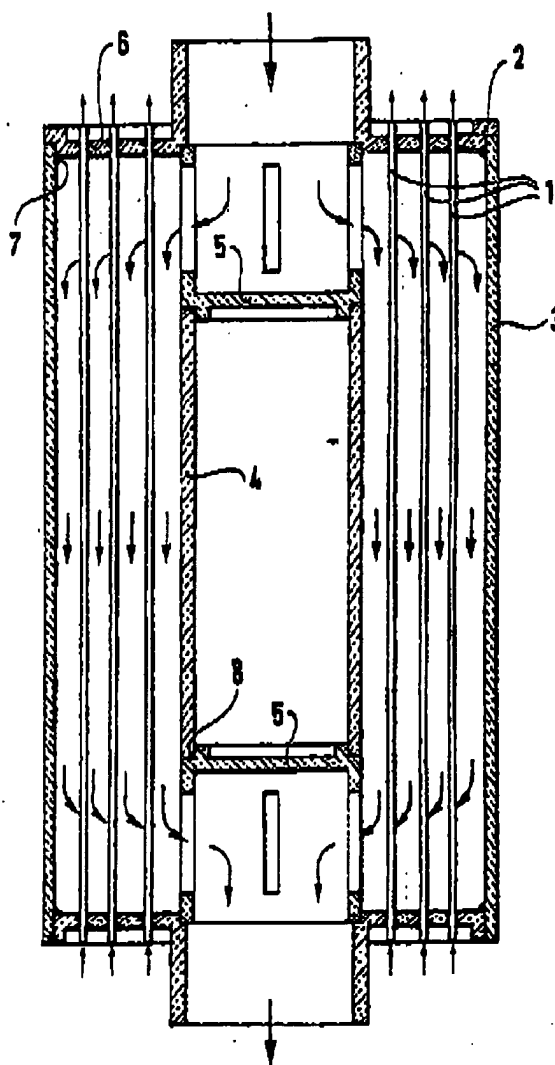
FIG.2



2538370 !

2 / 2

FIG. 3



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 538 370

(21) N° d'enregistrement national :

82 21915

(51) Int Cl³ : C 03 C 3/22; C 04 B 37/04 / F 28 F 21/04.

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(12)

(22) Date de dépôt : 28 décembre 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 29 juin 1984.

(50) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : CERAVER, société anonyme. — FR.

(72) Inventeur(s) : Claudette Drouet et Louis Minjolle.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Michel Fournier.

(54) Matériaux céramiques vitreux, procédé de fabrication de tels matériaux et application de ces derniers au collage de
pièces céramiques.

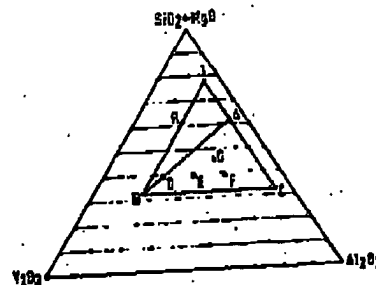
(57) Matériaux céramiques vitreux, procédé de fabrication de
tels matériaux et application de ces derniers au collage de
pièces céramiques.

Matériaux céramiques vitreux, comprenant de la silice, de
l'alumine, de la magnésie et de l'oxyde d'yttrium.

Leurs quantités pondérales respectives répondent aux inéga-
lités :

32,5 % SiO_2 + MgO 77,5 %; 17,5 % Al_2O_3 62,5 %; 5 %
 Y_2O_3 50 %.

Application de ces matériaux au collage de pièces de même
nature en carbure de silicium, nitrure de silicium ou Si-Al ON ,
l'oxyde d'yttrium facilitant le mouillage d'une pâte collante sur
la surface de ces pièces.



FR 2 538 370 - A1

Vendu des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

2538370

- 1 -

Matériaux céramiques vitreux, procédé de fabrication de tels matériaux et application de ces derniers

La présente invention concerne de nouveaux matériaux céramiques vitreux à base de silice, d'alumine, de magnésie et d'oxyde d'yttrium.

5. On utilise de plus en plus fréquemment de nouveaux matériaux céramiques cristallins, tels que le carbure de silicium, le nitrure de silicium, les nitrures de silicium modifiés par addition d'oxygène et d'aluminium dans leur réseau cristallin, pour la fabrication de pièces et d'appareils destinés à être soumis à des contraintes mécaniques importantes à température élevée.

10 Il est toutefois difficile d'assembler des pièces en ces matériaux par collage, car cela nécessiterait des adhésifs résistant aux températures élevées et aux contraintes entraînées par les dilatations thermiques, présentant un coefficient de dilatation assez peu différent de ceux des matériaux à assembler, et mouillant bien ceux-ci.

15 La présente invention vise à procurer des matériaux utilisables comme adhésifs pour le collage des matériaux céramiques cristallins mentionnés ci-dessus.

20 Ces matériaux sont constitués par les mélanges de silice, d'alumine, de magnésie et d'oxyde d'yttrium répondant aux proportions pondérales

25
$$\begin{array}{l} 32,5 \% \leq \text{Silice et magnésie} \leq 77,5 \% \\ 17,5 \% \leq \text{alumine} \leq 52,5 \% \\ 5\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 50 \% \end{array}$$

30 De tels matériaux correspondent à l'aire du triangle ICB du diagramme ternaire silice + magnésie-alumine-oxyde d'yttrium de la figure 1 du dessin annexé. Parmi ces matériaux, ceux correspondant à l'aire du triangle ABC peuvent être fabriqués en partant de cordiérite, d'alumine et d'oxyde d'yttrium et sont représentés par l'aire ABC du diagramme ternaire cordiérite-alumine-oxyde d'yttrium de la figure 2, dont les côtés correspondent aux limites de composition (en poids)

35
$$\begin{array}{l} 50\% \leq \text{cordiérite} \leq 95\% \\ 0\% \leq \text{alumine} \leq 45\% \\ 5\% \leq \text{oxyde d'yttrium} \leq 50\% \end{array}$$

2538370

- 2 -

ou, exprimées en oxyde

magnésie : 6,9% à 13,1%

silice + magnésie = 32,5% à 61,7%

silice : 25,6% à 48,6%

5 alumine : 17,5% à 62,5%

oxyde d'yttrium : 5% à 50%

10 Les matériaux ci-dessus peuvent être additionnés d'au moins un oxyde métallique favorisant leur dévitrification, tels que le bioxyde de titane, la zircone, l'oxyde de zinc, en proportion allant jusqu'à 5% en poids, ce qui améliore leur résistance mécanique à chaud entre 1000° et 1350°C.

15 Ces matériaux vitreux mouillent bien les matériaux céramiques cristallins, tels que le carbure de silicium, les nitrures de silicium et les nitrures de silicium modifiés (Si Al ON), grâce à la présence de l'oxyde d'yttrium qui joue le rôle de mouillant. Ils permettent de former des joints très adhérents de faible épaisseur.

20 Comme ils sont à base d'oxydes et présentent une température de transition vitreuse élevée (entre 900° et 1000°C), ils conviennent parfaitement dans l'appareillage fonctionnant à chaud, éventuellement en atmosphère oxydante, notamment dans les échangeurs thermiques fonctionnant vers 800°C.

Ces verres peuvent être dévitrifiés, soit par addition des oxydes métalliques mentionnés ci-dessus, soit par un ou plusieurs cycles de refroidissement lent.

25 Le procédé de fabrication le plus général des matériaux vitreux ci-dessus consiste à mélanger des poudres de silice, de magnésie, d'alumine et d'oxyde d'yttrium par broyage en jarre, à fondre le mélange pulvérulent obtenu à une température supérieure à 1500°C sous atmosphère oxydante, notamment à l'air, puis à laisser refroidir le verre formé.

30 Pour les matériaux dont le rapport des quantités de silice et d'alumine correspond à celui de la cordiérite, ou mélange des poudres de cordiérite naturelle ou synthétique, d'alumine et d'oxyde d'yttrium par broyage en jarre, puis fond également le mélange pulvérulent obtenu à une température supérieure à 1500° sous atmosphère oxydante et laisse refroidir le

35 verre formé.

2538370

- 3 -

L'invention s'étend enfin à un procédé de collage de pièces de même nature en carbure de silicium, nitrure de silicium ou nitrure de silicium modifié (Si Al ON), dans lequel on concasse un matériau céramique vitreux tel que défini ci-dessus, le broie en jarre en milieu liquide, le sèche, l'additionne d'un liant et d'un solvant de façon à former une pâte, applique cette pâte entre les pièces à coller, sèche l'ensemble en étuve, puis le porte à une température voisine de 1400°C sous atmosphère neutre. De préférence, après ce chauffage vers 1400°C, on soumet les pièces collées à un ou plusieurs refroidissements lents assurant la dévitrification du matériau de collage.

Il est décrit ci-après, à titre d'exemples, une opération de synthèse d'un matériau céramique vitreux, une opération de dépose de ce matériau sur des pièces à assembler et de cuisson de l'assemblage, ainsi qu'un échangeur de chaleur, représenté en figure 3 du dessin, assemblé à l'aide d'un tel matériau céramique.

EXEMPLE 1 - Synthèse d'un matériau céramique vitreux -

Après mélange intime des matières premières (silice et magnésie, alumine et oxyde d'yttrium, ou cordiérite, alumine et oxyde d'yttrium) par broyage en jarre, on amène à la fusion les poudres au voisinage de 1550°C en présence d'air, en prolongeant le traitement 2 heures. Après refroidissement, le verre est concassé et broyé en jarre, en milieu aqueux, jusqu'à ce que la dimension moyenne des grains soit inférieure à 80 microns. On obtient ainsi un matériau vitreux bien homogène.

EXEMPLE 2 - Dépose du verre et cuisson d'assemblage -

On ajoute à la poudre de verre broyée un liant et un solvant. On peut utiliser différents couples liant-solvant.

Selon une première variante, le liant peut être un éther cellulosique que l'on disperse dans l'eau. On peut ainsi préparer un gel de l'éther cellulosique commercialisé sous la désignation - "Bermocoll E 600" dans l'eau à 4%, et mélange la poudre broyée du matériau vitreux à ce gel dans la proportion de 60 à 80% en poids de poudre pour 40 à 20% de gel.

Le liant peut être également un polystyrène plastifié à l'aide de

2538370 i

- 4 -

phtalate de butyle, que l'on dissout dans un solvant tel que le tri-chloréthylène. On prépare par exemple une solution contenant en poids 5% de polystyrène, 5% de phtalate de butyle et 90% de trichloréthylène. On mélange cette solution à la poudre du matériau vitreux dans les proportions de 60 à 80% en poids de poudre pour 40 à 20% de solution.

Il est également possible d'utiliser comme liant un polysaccharide dissous dans l'eau à raison de 10% en poids. On mélange 70 à 80% de poudre broyée du matériau vitreux à 30 à 20% de solution.

On constitue ainsi à l'aide du liant et du solvant une pâte susceptible d'être déposée au pinceau sur les pièces à coller. Le choix du liant a été effectué de façon que la pâte soit suffisamment fluide pour s'écouler dans des interstices minces (de quelques dixièmes de mm), mais présente assez de rigidité pour rester en place sans s'écouler dans le cas de joints verticaux.

Après séchage en étuve, l'assemblage est progressivement porté au voisinage de 1400°C sous atmosphère neutre (argon)

On peut soumettre le matériau céramique vitreux formant adhésif entre les pièces à des cycles de refroidissement lent assurant sa dévitrification si on le juge nécessaire.

Il a été préparé en particulier les matériaux vitreux présentant les compositions pondérales suivantes (points D, E, F, G, des figures 1 et 2).

	D	E	F	G
Cordierite	60	60	60	70
Oxyde d'yttrium	40	30	20	20
Alumine	0	10	20	10

ou en pourcentages pondéraux en oxydes.

25383701

- 3 -

	D	E	F	G
Silice + magnésie	39	39	39	45,5
5 Oxyde d'yttrium	40	30	20	20
Alumine	21	31	41	34,5

10 Il a été préparé également une composition à base de silice + magnésie, oxyde d'yttrium et alumine, dans laquelle le rapport des quantités de silice et d'alumine ne correspondait pas à la cordiérite (point H de la figure 1)

15 Silice + magnésie	71,75 %
Oxyde d'yttrium	20,75 %
Alumine	17,50 %

20 Les coefficients de dilatation des matériaux de composition correspondant à l'aire du triangle ABI de la figure 1 varient dans de larges proportions, et l'on peut donc choisir parmi ceux-ci un matériau de coefficient de dilatation voisin de celui de nombreux matériaux céramiques cristallins.

25 On a utilisé des matériaux céramiques vitreux selon l'invention en particulier pour l'assemblage d'éléments d'échangeurs de chaleur en carbure de silicium fritté, destinés à fonctionner dans des turbomachines. Ces échangeurs, dont un schéma de principe est représenté en Figure 3, sont constitués de plus de 200 tubes tels que les tubes 1 de la figure, assemblés sur des flasques d'extrémité 2. Les viroles externe 3, 30 interne 4 et disques de fermeture d'extrémité 5 sont scellés les uns aux autres avec le même matériau vitreux. Tous ces collages assurent ainsi l'étanchéité entre le flux froid (par exemple air froid) qui circule dans les tubes et le flux chaud (air chaud) qui circule à contre-courant autour des tubes. Les joints tels que 6, 7, 8 en matériau céramique 35 vitreux ont supporté des températures engendrées par des gaz chauds

25383701

- 6 -

portés à 827°C sans altération.

Bien que le procédé de fabrication des matériaux céramiques vitreux décrit ci-dessus paraisse la forme d'exécution de l'invention préférable, on comprendra que diverses modifications peuvent lui être
5 apportées sans sortir de son cadre, les liants et solvants mentionnés pouvant être remplacés par d'autres qui joueraient le même rôle technique.

10

15

20

25

30

35

25383701

- 7 -

REVENDICATIONS

1/ Matériaux céramique vitreux, comprenant de la silice, de l'alumine, de la magnésie et de l'oxyde d'yttrium, caractérisés en ce que leurs quantités pondérales respectives répondent aux inégalités.

5

$$32,5 \% \leq \text{SiO}_2 + \text{MgO} \leq 77,5 \%$$

$$17,5 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 62,5 \%$$

10

$$5 \% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 50 \%$$

2/ Matériaux selon la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport de leurs quantités de silice et de magnésie correspond à celui de la cordiérite.

15

3/ Matériaux selon les revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils comportent en outre jusqu'à 5% en poids d'au moins un oxyde métallique favorisant leur dévitrification.

4/ Matériaux selon la revendication 3, caractérisés en ce que l'oxyde métallique dévitrifiant est choisi dans le groupe constitué par le bioxyde de titane, la zircone et l'oxyde de zinc.

20

5/ Procédé de fabrication d'un matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mélange des poudres de silice, de magnésie d'alumine et d'oxyde d'yttrium par broyage en jarre, fond le mélange pulvérulent obtenu à une température supérieure à 1500°C sous atmosphère oxydante, puis laisse refroidir le verre formé.

25

6/ Procédé de fabrication d'un matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on mélange des poudres de cordiérite, d'alumine et d'oxyde d'yttrium par broyage en jarre, fond le mélange pulvérulent obtenu à une température supérieure à 1500°C sous atmosphère oxydante, puis laisse refroidir le verre formé.

30

7/ Application des matériaux selon l'une des revendications 1 à 4 au collage de pièces de même nature en carbure de silicium, nitrure de silicium ou nitrure de silicium modifié par addition d'aluminium et d'oxygène.

35

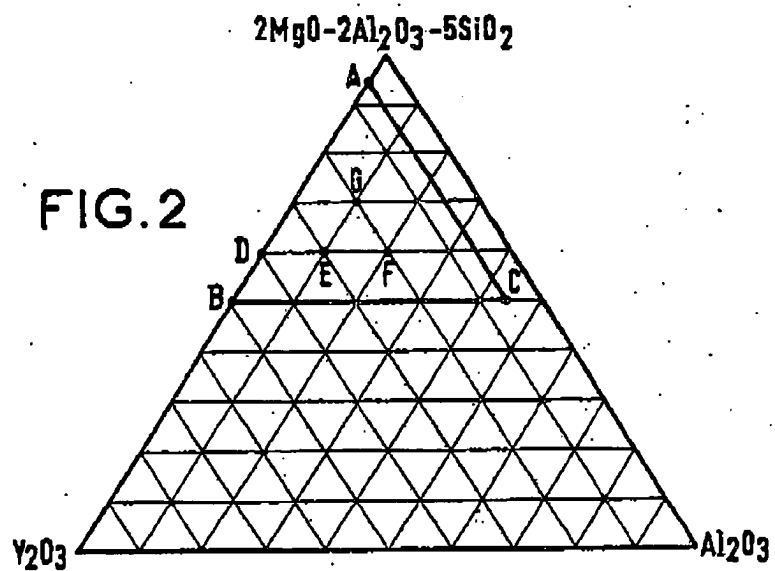
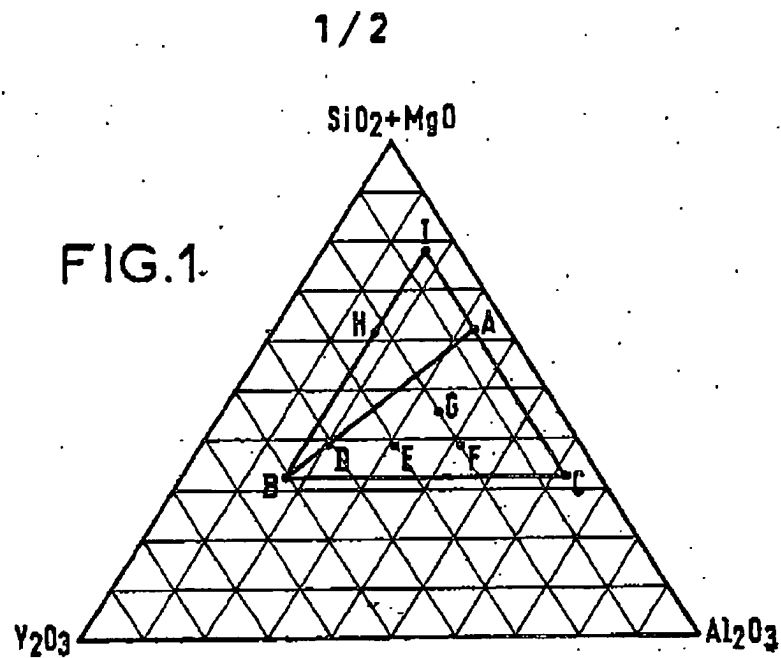
8/ Procédé de collage entre elles de pièces de même nature en carbure de

2538370

- 8 -

- silicium, nitrure de silicium ou nitrure de silicium modifié par addition d'aluminium et d'oxygène, caractérisé en ce que l'on concasse un matériau selon l'une des revendications 1 à 4, le broie en jarre en milieu liquide, le sèche, l'additionne d'un liant et d'un solvant de façon à former une pâte mouillant bien les pièces à coller, applique cette pâte entre ces pièces, sèche l'ensemble en étuve, puis le porte à une température voisine de 1400°C sous atmosphère neutre.
- 5 9/ Procédé de collage selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise comme liant un éther cellulosique et comme solvant de l'eau.
- 10 10/ Procédé de collage selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise comme liant du polystyrène plastifié et comme solvant le trichloréthylène.
- 11/ Procédé de collage selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise comme liant un polysaccharide et comme solvant de l'eau.
- 15 12/ Procédé de collage selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que l'on utilise un matériau céramique vitreux additionné d'un oxyde métallique dévitrifiant.
- 13/ Procédé de collage selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'après chauffage à 1400°C sous atmosphère neutre on soumet les pièces collées à au moins un cycle de refroidissement lent
- 20 assurant la dévitrification du matériau de collage.

25383701



2538370

2/2

FIG. 3

